膜厚对 Sb₂Te₃ 薄膜光学性质的影响

张 奎 耿永友 吴谊群 顿爱欢 李 豪

(中国科学院上海光学精密机械研究所高密度光存储实验室,上海 201800)

摘要 超分辨近场结构光存储技术(Super-RENS)是一种利用功能薄膜结构实现突破光学衍射极限的信息点记录 和读取的新技术,作为超分辨光盘结构的掩膜材料是决定其性能的关键。利用透射电子显微镜研究了可作为超分 辨光盘掩膜层 Sb₂Te₃ 薄膜的晶态结构、表面形貌;利用光谱仪和椭偏仪分析了其光学性质随膜厚的变化。结果表 明,沉积态 Sb₂Te₃ 薄膜呈弱晶状态,在一定厚度范围内,其光学性质随膜厚的不同有较大变化。当膜较薄时,其消 光系数和折射率随膜厚的增加而减小;当膜厚达到一定值时,其光学常数随膜厚的增加逐渐趋于稳定,即存在膜厚 影响临界值。消光系数和折射率的膜厚影响临界值分别在 80 nm 和 50 nm 左右。薄膜的光学性质与膜厚的关系 可以用薄膜结构的连续性来解释。

关键词 薄膜;超分辨近场结构;Sb₂Te₃薄膜;光学性质;膜厚;临界值
 中图分类号 TN248.1
 文献标识码 A
 doi: 10.3788/AOS201131.1231002

Dependence of Optical Properties on Thickness of Sb₂Te₃ Film

Zhang Kui Geng Yongyou Wu Yiqun Dun Aihuan Li Hao

(Laboratory of High Density Optical Storage, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Super-resolution nea-field structure (super-RENS) is one new optical storage technique which can overcome the optical diffraction limit to write and read the recording pits by a functional thin film structure. In general, the performance of super-RENS is mainly determined by the mask material. The microstructure and morphology of the as-deposited $Sb_2 Te_3$ film are observed by transmission electron microscope (TEM). The dependences of optical properties on thickness of the $Sb_2 Te_3$ films are carried out by ellipsometer and optical spectrometer, respectively. The results indicate that the as-deposited $Sb_2 Te_3$ film is partly crystallized. Moreover, the optical properties change a lot within a certain thickness range. The extinction coefficient and refractivity of $Sb_2 Te_3$ film decrease with the increase of thickness when the thickness is very small. Moreover, the optical constants tend to be stable when the thickness reaches a critical value. This critical value is 80 nm for the extinction coefficient, and 50 nm for refractivity of the film. The relationship betwean the optical property and thickness of $Sb_2 Te_3$ film can be explained by the continuity of film structure.

 $\label{eq:keywords} \begin{array}{ll} \mbox{thin films; super-resolution near-field strusture; Sb_2Te_3 film; optical properties; film thickness; critical value} \end{array}$

OCIS codes 310.6845; 310.6860

言

1 引

光盘存储技术是目前信息存储的关键技术之一,由于目前的远场光存储技术受到光学衍射极限的限制,继续通过缩小激光器波长和提高物镜数值 孔径来提高存储密度已经十分困难。近场光学是近 年来发展起来的一门新兴学科,近场光在传播过程 中不受光学衍射极限的限制,在理论上可以采用适 当的措施无限制地缩小光斑尺寸。所以可将近场光 学应用于光存储领域,以提高光盘存储密度,满足市 场日益提高的存储容量的需求^[1]。1998年 Tominaga等^[2]提出了一种可以突破光学衍射极限 的信息点记录和读取的光存储技术——超分辨近场 结构光存储技术。该技术是在记录层上添加一层几 十纳米厚的非线性掩膜层及超薄介电层,当聚焦高

收稿日期: 2011-05-18; 收到修改稿日期: 2011-07-10

基金项目:国家 973 计划(2007CB935402)、国家自然科学基金(50872139)和中国科学院院地合作项目资助课题。 作者简介:张 奎(1983—),男,助理工程师,主要从事薄膜工艺和性能等方面的研究。E-mail: zkui1939@163.com

斯光束透过该掩膜层后,有效光斑直径减小至衍射 极限以下,并在近场距离内作用于记录层,进行近场 光记录。超分辨近场结构技术不但能突破衍射极限 的限制,并且结构简单,实用性较强[3]。作为超分辨 光盘结构的掩膜材料是决定其性能的关键[4]。目 前,相变薄膜用于超分辨近场结构光存储作为超分 辦掩膜层受到极大关注, Sb, AIST, GST和 SiSb^[5~9]等材料作为超分辨掩膜层均被报道过,可 实现纳米尺度记录点的超分辨记录与读出。其中 Sb 因具有结晶速度快、光热非线性强等特点,是超 分辨掩膜材料经常采用的元素,所以 Sb 基多元合 金作为光存储记录材料或超分辨掩膜材料被广泛应 用于超分辨结构中。Sb 与 Te 组成的二元合金 Sb2 Te3 结晶速度快,晶化温度低(相对于 Sb),具有 非常优良的非线性光学特性^[10~12]。Shi 等^[13]用 Sb₂Te₃代替Sb作为掩膜层,在80 nm记录点上载 噪比(CNR)达到 20 dB 以上,优于 Sb 掩膜,同时还 提高了光盘的热稳定性。

在超分辨光盘结构中,掩膜层厚度一般控制在 几十纳米的厚度范围内。Miao 等^[14,15]分别在研究 Sb 基多元合金相变薄膜的光学常数与膜厚的关系 时发现:薄膜的光学常数在一定厚度范围内随膜厚 的不同而变化较大,特别是在短波长区或膜厚很薄 时这种差别更为明显。本文研究了 Sb₂Te₃ 薄膜的 光谱性质和光学性质随膜厚的变化关系,主要包括 反射光谱、透射光谱、折射率以及消光系数等,旨在 为超分辨光盘掩膜层结构设计提供技术参数。

2 实 验

2.1 薄膜样品的制备

Sb₂Te₃ 薄膜是采用射频溅射法在室温下制备 而成。溅射使用的设备为沈阳科学仪器厂 JGP560 型超高真空磁控溅射镀膜机,靶材为直径 60 mm、 纯度 99.99%的 Sb₂Te₃ 合金靶材,工作气体为 99.999%的高纯氩气。选用 K9 玻璃作衬底,实验 前依次用 KCr2O7/H2SO4 溶液、无水乙醇、去离子 水依次超声清洗衬底 30 min,高压氮气吹干后立即 放入真空腔体中。经过一系列的优化实验,选取了 最佳的本底真空、溅射气压、溅射功率和靶基距等工 艺参数:本底真空度优于 2.0×10⁻⁴ Pa,工作气压为 0.8 Pa,射频功率为 120 W,靶基距为 60 mm。实验 开始后先对靶面进行 10 min 的预溅射,然后通过调 节溅射时间来控制薄膜的厚度,溅射时间分别为 12,18,23,40,46 和 51 s;其相应的厚度为 25,35, 45,80,90 和 100 nm。六个样品在文中分别以1#, 2#,3#,4#,5#和6#表示。

2.2 薄膜样品的测量

薄膜厚度采用 Alpha-step500(Tencor America 公司,精度为 0.1 nm)型台阶仪测定。薄膜的透射 率,反射率采用 Perkin-Elmer Lambda 9UV/VIS/ NIR 型光谱仪测量,测量范围为 300~800 nm。薄 膜的光学常数采用 GES5E 型变温全自动椭圆偏振 光谱仪测量,测量光谱范围为 300~800 nm,光源入 射角取 75°。沉积态薄膜的微观形貌和晶态特征采 用 JEM-2010 型透射电镜(TEM)和其相应的电子 衍射(SAD)图谱对比并确定。

3 实验结果和讨论

3.1 薄膜厚度与溅射时间的关系

图 1 为 Sb₂Te₃ 薄膜厚度与溅射时间的关系曲 线。当溅射腔内的真空度优于 2.0×10⁻⁴ Pa 时开 始溅射,溅射过程中始终保持 Ar 气压为 0.8 Pa。 为了尽可能准确地得到膜厚与时间的关系,在相同 的溅射时间下分别制备三个样品,然后通过 Alpha-Step500 型台阶仪测出每个样品的厚度,最后取三 个样品厚度的平均值作膜厚,其最终结果如图 1 所 示。从图中可以看出,Sb₂Te₃的薄膜厚度随着溅射 时间的增加呈线性增长,该直线的斜率即为 Sb₂Te₃ 薄膜的溅射速率。通过计算可以得到该实验条件 下,Sb₂Te₃ 薄膜的溅射速率为 1.98 nm/s。



图 1 Sb₂Te₃ 薄膜厚度与溅射时间的关系 Fig. 1 Dependence of thickness of Sb₂Te₃ films on the sputtering time

3.2 薄膜的 TEM 分析

为了观察沉积态 Sb₂ Te₃ 薄膜的微观形貌和结 晶程度,采用 TEM 对不同厚度的样品进行观察分 析,图 2 为 3 # 样品的 TEM 形貌图和相应的选区衍 射(SAD)图谱。从沉积态 Sb₂ Te₃ 薄膜的微观形貌 [图 2(a)]可以看出,沉积态 Sb₂ Te₃ 薄膜由直径在 20 nm 左右的颗粒状组织构成,黑白颗粒相互弥散 分布,膜面结构致密,元素分布均匀。从相应的 SAD 图谱[图 2(b)]中可见由内到外分布着几个明 暗不一的衍射环,经过标定可知该衍射环分别对应 Sb₂ Te₃ 材料的(006),(009),(015),(110),(205), (0210),(125)晶面,这与文献[16]中的结果相一致。 该衍射图样表明膜面为弱晶态,由结晶度不高,且分 布随机取向的细小晶粒组成,这与图 2(a)观察到的 结果相一致。通过 TEM 的观察可以知道,沉积态 的 Sb₂ Te₃ 薄膜已经部分晶化。这主要是由于在溅 射过程中溅射粒子高速沉积到基片上,这些粒子的 动能会转化为热能,促使衬底温度的提高,由于 Sb₂ Te₃ 薄膜的晶化温度不到 100 °C,非常容易晶 化,所以当热量的积累达到 Sb₂ Te₃ 薄膜的晶化阈值 时便会发生晶化。





Fig. 2 (a) TEM image of the as-deposited ${\rm Sb}_2\,{\rm Te}_3$ film and (b) corresponding SAD pattern

3.3 薄膜的透射和反射光谱

不同厚度的 Sb₂Te₃ 薄膜在波长为 300 ~ 800 nm范围的光谱曲线由图 3 所示,其中图 3(a)为反射率曲线,图3(b)为透射率曲线。由图 3(a)可

知:随着薄膜厚度的增加,反射率呈逐渐减小的趋 势。1#~6#样品的反射率曲线基本上平行分布, 反射率在 20%~60%之间。每个样品的反射率曲 线均随波长的增加而增加,且在短波长区变化较大, 在长波长区变化较小。在短波长区域(300~ 500 nm),薄膜的反射率随波长的增加而显著增加; 在长波长区域(500~800 nm)时,反射率变化平缓。 图中5#样品和6#样品的反射率曲线几乎重合,这 说明当薄膜厚度大于 90 nm 时,反射率不再随膜厚 而变化。另外,由图 3(b)可知:随着薄膜厚度的增 加,透射率呈逐渐减小的趋势。这主要是由于薄膜 厚度的增加使薄膜增大了对可见光的吸收与散射, 进而使透过率下降,当膜厚达到 100 nm 左右时,即 图中的6#样品,薄膜的透过率在整个波长范围内 几乎为零。另外,从图中还可以发现不同厚度薄膜 的透射率随波长增加的变化趋势相似,均随波长的 增大而增加,只是在短波长区变化较小,而在长波长 区变化较明显。与反射率不同的是,薄膜的透射率 在短波长区域(300~500 nm)几乎保持为水平的直 线,而在长波长区域(500~800 nm),薄膜的透过率 基本上都有一个突然增大的变化,且随着薄膜厚度 的增加,该临界波长有向红光方向移动的趋势。根 据透射率-吸收率换算公式

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(1/T),$$

式中 α 为吸收率,d 为膜厚,T 为透射率。计算发现 Sb₂Te₃ 薄膜的吸收率基本上都随着膜厚的增加而 增大,而且膜厚越大,薄膜在可见光范围内的吸收率 变化越小。这是因为膜厚很小时,薄膜表面的不均 匀性造成的。随着膜厚的增加,薄膜表面元素的分 布越均匀,对外表现也就越稳定,所以其吸收相对于 薄的膜来说,就表现得很平缓。





Fig. 3 (a) Reflection spectra and (b) transmissivity spectra curves of Sb₂ Te₃ films vary with wavelength

一般来说,薄膜的形成主要经历临界核的形成, 粒子的长大(岛状膜),迷津结构(网状膜)和连续膜 四个阶段,其中前三个阶段属于非连续膜阶段,每个 阶段薄膜的内部结构如致密度、自身缺陷等的不同 必然会导致所对应的光学常数、光谱性质的变化。 非连续膜对其光学性质的影响主要反应在它的反常 吸收带和岛状形貌上^[17~20]。当膜厚很小时,薄膜是 由一个一个的孤岛状结构构成的,这种孤岛状结构 具有强烈的尺寸效应和表面效应,对入射光的影响 非常明显。其相应的光学性质也常常发生较大的变 化;随着膜厚的增加,岛与岛之间的距离逐渐缩短, 薄膜变得较为均匀连续,其相应的光学性质的变化 也趋于平缓,而不再发生较大的波动。这就是在之 前的分析中薄膜厚度较小时,光学性质变化比较大; 而薄膜厚度较大时,光学性质变化较小的原因。

3.4 薄膜的光学常数

Extinction coefficient

图 4 为不同厚度的 Sb₂Te₃ 薄膜在 300 ~ 800 nm波长范围内的光学常数曲线,其中图 4(a)为 消光系数 κ ,图 4(b)为折射率 n。通过椭偏仪拟合 出的 1 $\# \sim 6 \#$ 样品的膜厚结果分别为 23,36,44, 79,88 和 98 nm,与台阶仪测出的结果非常接近。 由消光系数曲线可知:在可见光范围内,不同厚度薄 膜的消光系数有很大的不同。一般来说,薄膜厚度 越大,消光系数越小。当膜厚逐渐增加到一定数值 时,薄膜的消光系数之间的差别减小。如图4可知, 4 # ~ 6 # 三个样品的消光系数曲线几乎重合。这种 现象说明,薄膜和厚膜的消光系数曲线差别比较大, 并且消光系数随膜厚的变化有一个膜厚影响临界 值。当膜厚在该临界值以下时,随着薄膜厚度的逐 渐增大,消光系数逐渐减小,此时为薄膜阶段;当膜 厚超过该临界值时,消光系数会逐渐趋于稳定,此时 为厚膜阶段。由图可知,Sb₂Te₃薄膜消光系数的膜 厚影响临界值在 80 nm 左右。另外,由图 4(a)还可 以发现不同厚度薄膜样品的消光系数随着波长的增 加而增加,这种由膜厚引起的消光系数的变化在短 波长区比长波长区更为明显。值得注意的是1#样 品的消光系数曲线在波长 600 nm 出现了一个略微 减小的过程,此时的膜厚为 25 nm 左右,这也说明 了薄膜和厚膜光学性质之间明显的不同点,这主要 是由于当膜厚较小时产生的尺寸效应和表面效应造 成的,膜厚越小,这两种效应对光学常数的影响越显 著^[14,15]。





Fig. 4 (a) Extinction coefficient and (b) refractive index curves of Sb₂ Te₃ films vary with wavelength

由图 4(b)的折射率曲线可知:不同厚度的 Sb₂Te₃ 薄膜样品的折射率曲线随波长的变化有相同的变化趋势,均随着波长的增加而增大,而随着膜 厚的增加而减小。当薄膜逐渐增大到一定厚度时, 折射率随膜厚的变化很小。从图 4(b)中也可以发 现这种现象:在 6 个样品中,1 # 样品的膜厚最小, 只有 25 nm 左右,且折射率最高,而另外 5 个样品的 折射率曲线比较接近,随膜厚增加几乎不再变化。 这种现象说明:与消光系数曲线相似,薄膜和厚膜的 折射率曲线差别比较大,而且折射率随膜厚的变化 也有一个临界值。当膜厚在该临界值以下时,随着 薄膜厚度的逐渐增大,折射率逐渐减小,此时为薄膜 阶段;当膜厚超过该临界值时,折射率会趋于稳定, 此时为厚膜阶段。由图可知,Sb₂Te₃薄膜折射率的 膜厚影响临界值在 50 nm 左右,而 Sb₂Te₃薄膜消 光系数的临界值为 80 nm,由此可知厚度对薄膜样 品折射率的影响要比消光系数敏感。另外,薄膜的 晶化程度也对薄膜的折射率有着重要的影响。一般 来说,当膜厚一定时,晶态薄膜的折射率要稍高于非 晶态,这是由于晶态与非晶态薄膜的原子短程排列 不同造成的^[16]。在非晶态薄膜中,粒子在溅射过程 中来不及形成稳定的化学键,禁带宽度较大,在光学 性质上表现为折射率比较小;而晶态薄膜由于经过 了热处理,薄膜内的离子经过短程扩散、原子重排后 形成了稳定化学键,禁带宽度减小,进而增大了薄膜 的折射率。在图4(b)中,虽然3#样品的厚度小于 4#,5#和6#样品,但是折射率要比这三个样品低 的多。这是因为3#样品的溅射时间较短,结晶度 不高,而4#,5#和6#样品由于溅射时间较长,薄 膜累计升温较多,晶化程度比较高。

4 结 论

利用 TEM 研究了沉积态 Sb₂Te₃ 薄膜的晶态 结构和表面形貌,利用光谱仪及椭偏仪分析了光谱 性质和光学性质随膜厚的变化。结果表明,室温下 制备的 Sb₂Te₃ 薄膜由于热量积累作用有微弱的晶 化现象,薄膜表面由很多细小的颗粒状组织构成,直 径大约在 20 nm 左右。Sb₂ Te₃ 薄膜的反射率和透 射率均随着膜厚的增加而减小,随波长的增加而增 加;对于同一厚度的薄膜来说,在可见光范围内,反 射率在短波长区域增加明显,而透射率在长波长区 增加明显。Sb₂Te₃薄膜的消光系数和折射率随膜 厚的增加而减小,逐渐趋于稳定,即存在膜厚影响临 界值。消光系数的膜厚影响临界值在 80 nm 左右, 而折射率的膜厚影响临界值在 50 nm 左右。薄膜 的光学性质与膜厚的关系可以用薄膜结构的连续性 来解释。膜厚较小的薄膜主要由岛状组织构成,为 非连续性薄膜。这种薄膜具有强烈的尺寸效应和表 面效应,对入射光的影响非常明显。由于在超分辨 光盘存储技术中,掩膜层厚度对膜层结构的光学常 数影响非常大,因此准确控制掩膜层厚度是很有必 要的。

参考文献

1 Sun Huajun, Hou Lisong. Progress in mask materials used for super – RENS optical storage [J]. J. Materials Science & Engineering, 2009, 27(2): 288~291

孙华军,侯立松.用于超分辨近场结构光盘存储的掩膜材料[J]. 材料科学与工程学报,2009,**27**(2):288~291

- 2 J. Tominaga, T. Nakano, N. Atoda. An approach for recording and readout beyond the diffraction limit with an Sb thin film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(15): 2078~2080
- 3 Zhai Fengxiao, Jiang Laixin, Wang Yang et al.. Nonlinear optical response of Sb₈₀ Bi₂₀ phase change films[J]. Chinese J. Lasers, 2010, **37**(5): 1352~1355 翟凤潇,姜来新,王 阳等. Sb₈₀ Bi₂₀ 相变薄膜的非线性光学响

催风彌, 委米初, 土 阳 等. Sb₈₀ b₁₂₀ 相受薄膜的非线性光学响 应[J]. 中国激光, 2010, **37**(5): 1352~1355

- 4 Qu Qingling, Wang Yang, Gan Fuxi. Working mechanism of the binary eutectic alloy mask layer in super-resolution near-field structure[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, 34(4): 530~533
 瞿青玲,王 阳,干福熹. 超分辨近场结构中二元共晶合金掩膜的工作机制[J]. 中国激光, 2007, 34(4): 530~533
- 5 J. Wei, F. Gan. Thermal lens model of Sb thin film in superresolution near-field structure [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(16): 2607~2609
- 6 F. Zhang, Y. Wang, W. D. Xu *et al.*. High-density read-only memory disk with Ag₁₁ In₁₂ Sb₅₁ Te₂₆ super-resolution mask layer [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**(10): 1973~1975
- 7 S. Y. Kim, S. U. Park, X. Z. Li *et al.*. Enhanced readout signal of elliptic-bubble super resolution near field structure by temperature-dependent complex refractive index of phase-change medium [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2006, 45(2B): 1390~1393
- 8 Zhai Fengxiao, Li Simian, Huang Huan *et al.*. Transient optical response of Bi₂₀ Sb₈₀ films induced by picosecond laser pulse[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(10): 2620~2624 翟凤潇,李思勉,黄 欢等. Bi₂₀ Sb₈₀薄膜的皮秒激光脉冲诱导 瞬态光学响应[J]. 中国激光, 2010, **37**(10): 2620~2624
- 9 Huang Huan, Wang Yang, Gan Fuxi. Laser initialization study of novel SiSb phase change films[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(4): 1135~1139

黄 欢,王 阳,干福熹. SiSb 相变薄膜的激光初始化研究[J]. 光学学报,2010,**30**(4):1135~1139

- 10 Y. Zhang, J. Feng, Z. F. Zhang *et al.*. Characteristics of Sidoped Sb₂Te₃ thin film for phase-change random access memory [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**(17): 5602~5606
- 11 W. H. Wang, L. C. Chung, C. T. Kuo. Effect of the Sb₂Te₃ crystallization-induced layer on crystallization behaviors and properties of phase change optical disk [J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 177-178: 795~799
- 12 J. Liu, S. Liu, J. Wei. Origin of the giant optical nonlinearity of Sb₂Te₃ phase change materials[J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 97(26): 261903-1~231903-3
- 13 L. P. Shi, T. C. Chong, H. B. Yao *et al.*. Super-resolution near-field optical disk with an additional localized surface plasmon coupling layer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91** (12): 10209~10211
- 14 X. S. Miao, T. C. Chong, Y. M. Huang *et al.*. Dependence of optical constants on film thickness of phase-change media [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(3B): 1638~1641
- 15 Li Jinyan, Hou Lisong, Gan Fuxi. Effect of film thickness on optical properties of AgInSbTe phase change films [J]. Acta Optica Sinica, 2001, 21(8): 952~956
 李进延,侯立松,干福熹. 薄膜厚度对 AgInSbTe 相变薄膜的光 学性质的影响[J]. 光学学报, 2001, 21(8): 952~956
- 16 Y. Cheng, N. Yan, X. D. Han *et al.*. Thermally induced phase separation of Si-Sb-Te alloy[J]. J. Non-Cryst. Solids, 2010, 356(18-19): 884~888
- 17 D. N. Jarrett, L. Ward. Optical properties of discontinuous gold films[J]. J. Phys. D, 1976, 9(4): 1514~1527
- 18 R. H. Doremus. Optical proper ties of thin metallic films in island form[J]. J. Appl. Phys., 1966, 37(7): 2775~2781
- 19 W. T. Mckenna, L. Ward. The optical properties of discontinuous silver films [J]. Phys. Stat. Sol. A, 1981, 68: K11~K14
- 20 G. Rasigni, P. Rouard. On the variation with wavelength of the optical constants of thin metallic films[J]. J. Opt. Soc. Am., 1966, 53(5): 604~612